

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-001545

(43)Date of publication of application : 06.01.1998

(51)Int.Cl.

C08J 5/00

C08K 9/10

C08L 21/00

C08L 31/04

C08L 33/06

C08L 67/00

C08L101/00

(21)Application number : 08-224451

(71)Applicant : PILOT INK CO LTD

(22)Date of filing : 06.08.1996

(72)Inventor : ISHIMURA NAOYA  
CHIGA KUNIYUKI

(30)Priority

Priority number : 08122167 Priority date : 19.04.1996 Priority country : JP

## (54) THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION AND ITS MOLDED PRODUCT CAPABLE OF TEMPERATURE-DEPENDENT DEFORMATION AND SHAPING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resin composition which can give a molded product provided with the ability to be easily and freely deformed and to be set in the shape after deformation by the application of an ordinary heating or cooling means and desirably used in the fields of toys or decoration by melt-blending a thermoplastic resin and a thermoplastic polymer having a specified glass transition temperature.

SOLUTION: This composition is prepared by melt-blending a thermoplastic resin (A) and at least one thermoplastic polymer (B) having a glass transition temperature in the range of  $-20$  to  $70^{\circ}$  C in an A:B weight ratio of 95:5 to 20:80 and has the ability to be freely deformed into a shaping according to the stress resulting when an external stress is applied in the region from the glass transition temperature of component B to below its melting point and to be set in the shape after the deformation in the region of temperature below the glass transition temperature. For example, a thermoplastic elastomer each as a polyamide, polyurethane of the like is used as resin A, and a saturated polyester resin, a vinyl acetate or the like is used as polymer B.

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-1545

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月6日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/00			C 0 8 J 5/00	
C 0 8 K 9/10	K C R		C 0 8 K 9/10	K C R
C 0 8 L 21/00	L B B		C 0 8 L 21/00	L B B
31/04	L H G		31/04	L H G
33/06	L J A		33/06	L J A
審査請求 未請求 請求項の数16 F D (全 8 頁) 最終頁に続く				
(21) 出願番号	特願平8-224451		(71) 出願人	00011890
(22) 出願日	平成8年(1996) 8月6日			パイロットインキ株式会社 愛知県名古屋市中区和区緑町3-17
(31) 優先権主張番号	特願平8-122167		(72) 発明者	石村 直哉
(32) 優先日	平8 (1996) 4月19日			愛知県名古屋市中区和区緑町3丁目17番地 パイロットインキ株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		(72) 発明者	千賀 邦行
				愛知県名古屋市中区和区緑町3丁目17番地 パイロットインキ株式会社内

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物及びそれを用いた温度依存性変形-賦形性成形体

## (57) 【要約】

【課題】 生活温度範囲の温度又は日常的な熱又は冷熱手段による雰囲気温度下で、任意形状に変形させることができ、水冷、自然放置その他の冷却手段により、前記変形した形状に固定する繰り返しの変形-賦形効果を満足する熱可塑性樹脂組成物及びそれを用いた成形体を提供すること。

【解決手段】 熱可塑性樹脂 (A) と、ガラス転移温度が-20℃以上70℃以下の範囲にある熱可塑性重合体 (B) が、(A) / (B) = 95/5 ~ 20/80 (重量比) の割合で溶融ブレンドされてなる熱可塑性樹脂組成物及びそれを用いた温度依存性変形-賦形性成形体。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱可塑性樹脂 (A) と、ガラス転移温度が  $-20^{\circ}\text{C}$  以上  $70^{\circ}\text{C}$  以下の範囲にある熱可塑性重合体 (B) の一種又は二種以上が、 $(A)/(B) = 9.5/5 \sim 20/80$  (重量比) の割合で溶融ブレンドされる熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 2】 熱可塑性樹脂 (A) と、ガラス転移温度が  $-20^{\circ}\text{C}$  以上  $70^{\circ}\text{C}$  以下の範囲にある熱可塑性重合体 (B) の一種又は二種以上が、 $(A)/(B) = 9.5/5 \sim 20/80$  (重量比) の割合で溶融ブレンドされ、前記応力に順応した形状に変形自在であり、ガラス転移温度未満の温度域で前記変形された形状に固定される機能を備えた熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 3】 熱可塑性樹脂 (A) は、熱可塑性エラストマーから選ばれた請求項 1 又は 2 の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 4】 熱可塑性エラストマーは、ポリアミド系、ポリウレタン系、スチレン系、ポリオレフィン系、ポリブタジエン系、ポリエステル系、又はエチレン-酢酸ビニル系共重合体の何れかより選ばれた重合体である請求項 3 の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 5】 熱可塑性重合体 (B) は、熱可塑性樹脂 (A) とは、化学構造が異なる重合体から選ばれた請求項 1 乃至 4 のいずれかの熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 6】 熱可塑性重合体 (B) は、分散状態又は分散と相溶状態が混在された状態で存在している請求項 1 乃至 5 のいずれかの熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 7】 熱可塑性重合体 (B) は、飽和ポリエステル樹脂、アクリル酸エステル樹脂、メタクリル酸エステル樹脂、又は酢酸ビニル樹脂から選ばれた 1 種又は 2 種以上の重合体である請求項 1 乃至 6 のいずれかの熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 8】 熱可塑性樹脂 (A) は、融点又は軟化点が  $100^{\circ}\text{C}$  以上の樹脂から選ばれた請求項 1 乃至 3 のいずれかの熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 9】 塗膜の形態を有する請求項 1 乃至 8 のいずれかの熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 10】 可逆熱変色性マイクロカプセル顔料が分散状態で含有されている請求項 1 乃至 8 のいずれかの熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 11】 請求項 1 乃至 8 のいずれかの熱可塑性樹脂組成物により形成した、熱可塑性重合体 (B) のガラス転移温度以上、融点未満の温度域で外部応力を加えることにより、前記応力に順応した形状に変形自在であり、ガラス転移温度未満の温度域で前記変形された形状に固定される機能を備えた温度依存性変形-賦形性成形体。

【請求項 12】 熱可塑性重合体 (B) は、ガラス転移

温度が、 $20^{\circ}\text{C} \sim 70^{\circ}\text{C}$  の温度範囲にあり、概ね  $100^{\circ}\text{C}$  以下の雰囲気温度で外部応力を加えることにより任意形状に変形でき、ガラス転移温度以下の温度域で前記変形された状態が固定される機能を備えた請求項 11 の温度依存性変形-賦形性成形体。

【請求項 13】 シート、フィラメント、或いは任意形状の造形物である請求項 11 又は 12 の温度依存性変形-賦形性成形体。

【請求項 14】 熱可塑性樹脂 (A) は、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、又は熱可塑性エラストマーの何れかより選ばれ、熱可塑性重合体 (B) は飽和ポリエステル樹脂、アクリル酸エステル樹脂、メタクリル酸エステル樹脂、又は酢酸ビニル樹脂から選ばれた請求項 11 乃至 13 の温度依存性変形-賦形性成形体。

【請求項 15】 可逆熱変色層が外面の適所に形成されており、形態変化と共に色変化が視覚されるよう構成した請求項 11 乃至 14 のいずれかの温度依存性変形-賦形性成形体。

【請求項 16】 玩具或いは装飾要素である請求項 1 乃至 10 のいずれかの熱可塑性樹脂組成物又は請求項 11 乃至 15 のいずれかの温度依存性変形-賦形性成形体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は熱可塑性樹脂組成物及びそれを用いた温度依存性変形-賦形性成形体に関する。詳細には、熱可塑性樹脂と、ガラス転移温度が特定温度範囲にある熱可塑性重合体が溶融ブレンドされ、ガラス転移温度以上の適性温度域で外部応力を加えることにより任意形状に変形自在であり、前記変形された形状がガラス転移温度未満の温度域で固定される機能を備え、適宜形状の変形-賦形が必要に応じて簡単に成しえるので、玩具、装飾分野は勿論、多様な分野に適用性を有する熱可塑性樹脂組成物及びそれを用いた温度依存性変形-賦形性成形体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、温度変化により形態を変化させる感温変形性材料として、相異なる熱膨張率を有する材料を接合させたバイメタル、形状記憶性合金又は樹脂が知られている。前記バイメタルは、感温スイッチ等の感温作動子として、形状記憶性合金又は樹脂は、工業部品や生活用品分野に適用されている。前記した材料は、いずれも温度変化に感応して形態を変化させるとしても、材料の選択の自由度に欠け、多様な成形体を得ることが困難であり、更には変形手段や変形温度等にも制約がある上、比較的高コストであり、玩具或いは装飾要素等への適用性が制約されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、生活温度範囲の温度域或いは日常的な熱又は冷熱手段の適用により、簡易に形状を自在に変形させることができ、且つ変

形した形状が固定できる機能を備え、更には熱変色性機能を付加して、前記従来の感温変形性材料では奏し得ない、簡易変形—賦形性と汎用性を備えた比較的低コストの、玩具或いは裝飾分野に好適な熱可塑性樹脂組成物及びそれを用いた温度依存性変形—賦形性成形体を提供しようとするものである。

#### 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、熱可塑性樹脂(A)と、ガラス転移温度が $-20^{\circ}\text{C}$ 以上 $70^{\circ}\text{C}$ 以下の範囲にある熱可塑性重合体(B)の一種又は二種以上が、 $(A)/(B) = 9.5/5 \sim 2.0/80$  (重量比)の割合で溶融ブレンドされてなる熱可塑性樹脂組成物を要件とする。更には、熱可塑性樹脂(A)と、ガラス転移温度が $-20^{\circ}\text{C}$ 以上 $70^{\circ}\text{C}$ 以下の範囲にある熱可塑性重合体(B)の一種又は二種以上が、 $(A)/(B) = 9.5/5 \sim 2.0/80$  (重量比)の割合で溶融ブレンドされてなり、前記熱可塑性重合体(B)のガラス転移温度以上、融点未満の温度域で外部応力を加えることにより、前記応力に順応した形状に変形自在であり、ガラス転移温度未満の温度域で前記変形された形状に固定される機能を備えた熱可塑性樹脂組成物を要件とする。更には、熱可塑性樹脂(A)と、ガラス転移温度が $-20^{\circ}\text{C}$ 以上 $70^{\circ}\text{C}$ 以下の範囲にある熱可塑性重合体(B)の一種又は二種以上が、 $(A)/(B) = 9.5/5 \sim 2.0/80$  (重量比)の割合で溶融ブレンドされてなり、前記熱可塑性重合体(B)のガラス転移温度以上、融点未満の温度域で外部応力を加えることにより、前記応力に順応した形状に変形自在であり、ガラス転移温度未満の温度域で前記変形された形状に固定される機能を備えた温度依存性変形—賦形性成形体を要件とする。更には、熱可塑性樹脂(A)は、熱可塑性エラストマーから選ばれること、更には前記熱可塑性エラストマーは、ポリアミド系、ポリウレタン系、スチレン系、ポリオレフィン系、ポリブタジエン系、ポリエチレン系、又はエチレン—酢酸ビニル系共重合体の何れかより選ばれる重合体であること、熱可塑性重合体(B)は、熱可塑性樹脂(A)とは、化学構造が異なる重合体から選ばれること、熱可塑性重合体(B)は、分散状態又は分散と相溶状態が混在した状態で存在したとき、熱可塑性重合体(B)は、飽和ポリエステル樹脂、アクリル酸エステル樹脂、メタクリル酸エステル樹脂、又は酢酸ビニル樹脂から選ばれる1種又は2種以上の重合体であること、更には、可逆熱変色性マイクログラブル染料が分散状態に含有されてること等を要件とする。

【0005】本発明は、前記したとおり、熱可塑性樹脂(A)と、特定のガラス転移温度を有する熱可塑性重合体(B)を溶融ブレンドした複合熱可塑性樹脂体を構成することにより、熱可塑性樹脂(A)或いは熱可塑性重合体(B)の各単体では発現できない、特定温度域における変形自在性と、前記温度域で変形した形状を特定温

度域で固定する機能を備え、しかも前記した変形—賦形性が生活温度範囲の温度域或いは日常的な加熱、冷却手段により簡易に達成でき、更に前記賦形された形状をガラス転移温度以上の温度域で解除して、別の任意の形状に変形—賦形できるといった、繰り出しの実用に直える持久性を備えた温度依存性変形—賦形性材料を特徴とする。

【0006】前記した熱可塑性重合体(B)が溶融ブレンドされた複合熱可塑性樹脂体において、熱可塑性重合体(B)は、ガラス転移温度以下の温度域にあっては、剛性的性状を呈しているが、ガラス転移温度以上では粘弾性的性状に変化し、曲げ弾性率が低下することにより、本来剛性的な熱可塑性重合体(B)の剛性と曲げ弾性率が相対的に低下して、外部応力により任意の形状への変形自在性が得られ、前記変形した形状は、ガラス転移温度以下の温度域で剛性的性状に復帰し固定される。ここで、前記複合熱可塑性樹脂体の性状を長期間不変的に保持し、前記した機能を持続させるためには、熱可塑性樹脂(A)として、熱可塑性エラストマーの適用が好ましく、熱可塑性重合体(B)は非結晶性熱可塑性重合体から選ばれる組み合わせが有効である。

【0007】又、前記した熱可塑性樹脂(A)と熱可塑性重合体(B)の組み合わせにおいて、互いに化学的構造が異なる樹脂の組み合わせが前記した機能を効果的に発現させるので好ましい。化学構造が同一の樹脂同士、即ち、同質の樹脂同士の組み合わせにあっては、均質な相溶体を形成し、熱可塑性樹脂(B)のガラス転移温度以上における粘弾性的性状が、熱可塑性樹脂(A)により適正にコントロールされるとき発現されるので成形体相互を重ねた状態で放置したとき等には、相互にくっつき易くなりがちであり、一方、ガラス転移温度未満の温度域における固定化機能も相対的に低下することになる。

【0008】前記熱可塑性樹脂(A)としては、ポリアミド樹脂(6—ナイロン、6、6ナイロン、12—ナイロン、6、9ナイロン、6、12ナイロン、6—6、6共重合ナイロン、6—12共重合ナイロン、6—6、6—12共重合ナイロン、6、9—12共重合ナイロン等)、ポリエチレンテレフタレート、ポリブタジエンテレフタレート等のポリエステル樹脂、アクリロニトリル—スチレン共重合樹脂、アクリロニトリル—ブタジエン—スチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニル—塩化ビニル共重合体、共重合アクリロニトリル樹脂、ポリアミド—ポリエーテルブロック共重合樹脂等のポリアミド系熱可塑性エラストマー、スチレン—ブタジエンブロック共重合樹脂等のスチレン系熱可塑性エラストマー、ポリブタジエン—エチレンブタジエン—ブタジエンブロック共重合樹脂等のポリオレフィン系熱可塑性エラストマー、ポリブタジエン系熱可塑性エラストマー、ポリエチレン系熱可塑性エラストマー、或いはエチレン—酢酸ビ

5

二系共重合体等の熱可塑性エラストマーの何れかより選ばれる重合体等とすることができる。本発明における変形加工は、ガラス転移温度以上且つ熱可塑性樹脂

(A)又は熱可塑性重合体(B)の軟化点乃至融点以下の温度範囲、好ましくは100℃以下の温度、より好ましくは35℃〜80℃の温度域で処理される。

【0009】熱可塑性重合体(B)は、ガラス転移温度が−20℃以下70℃以下、好ましくは、−5℃〜65℃、より好ましくは、20℃〜65℃、更に好ましくは、30℃〜60℃であり、35℃〜80℃の雰囲気温度で適宜の治具乃至手指を使って変形され、前記変形温度以下の温度域で変形後の形状に固定される。前記固定は、汎用的には、通常、30℃以下〜5℃程度の温度域で固定されることである。

【0010】前記熱可塑性重合体(B)としては、飽和ポリエステル樹脂、アクリル酸エステル樹脂、メタクリル酸エステル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂(未硬化物)、炭化水素樹脂、軟質塩化ビニル樹脂、エチレン酢酸ビニル共重合樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル共重合樹脂、塩化ビニルアクリル共重合樹脂、スチレン樹脂、アクリルスチレン共重合樹脂等を挙げることができる。前記した樹脂のうち、飽和ポリエステル樹脂、アクリル系樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル共重合樹脂、スチレン樹脂等が好適に用いられる。

【0011】前記ガラス転移温度範囲にある熱可塑性重合体(B)を選択することにより、生活温度範囲の温度、或いはその近傍、或いは従来より公知の各種加熱、冷却手段や適宜の応力変形手段の適用により、任意形状に簡易に変形一賦形を繰り返して行うことができ、玩具的用途に対して特に効果的である。

【0012】前記した熱、又は冷却手段としては、冷凍庫又は冷蔵庫の利用や、温水等の熱媒体によるもの、通電抵抗発熱体(ニクロム線、正特性抵抗発熱体等)を熱源とする温風装置、ボックス型加熱装置、鏡乃至適宜の賦形治具、水片や各種蓄冷剤、ペルチェ素子等を冷熱源とする冷風装置、ボックス型冷却装置、各種形状の賦形治具等を挙げることができ、目的に応じて適宜使用できる。熱可塑性樹脂(A)と、熱可塑性重合体(B)のブレンドする割合は $A/B=95/5\sim20/80$ (重量比)が有効であり、好ましくは、 $95/10\sim50/50$ であり、熱可塑性重合体(B)の重量が増加するに従い粘性が大となり、90重量%を超えると、粘性が高すぎて粘着性が生じ、成形体同士を密接させて放置するとくっつき等の不具合を生じ、一方、5重量%未満の系では、変形処理時における曲げ弾性率の低下による作用が不十分であり、粘弾性が十分に発現されず所期の変形性を生じ難い。ここで、前記(A)及び(B)は、それぞれが単一でなく、複数を併用してもよい。

【0013】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、成形体の

形態としては、勿論、溶剤に溶解乃至ビヒクルに分散状態となして、支持体に塗布して塗膜を形成することができる、前記塗膜であっても、前述の変形一賦形効果が発現させるので、応力変形性の支持体と組み合わせることにより、支持体自体も同調した挙動を示す。

【0014】本発明熱可塑性樹脂組成物及びそれを用いた成形体の変形一賦形性挙動において、熱可塑性樹脂(A)は、熱可塑性重合体(B)のガラス転移温度以上における粘弾性化状態に転移した際、その性状が変化せず、更には粘着性が適宜に抑制されて、成形体同士の密着時におけるくっつきによるトラブルの回避に寄与する。更には、可撓性、持久性等を補完して、シート、フィルム、各種形状の造形体を与えることができる。

ここで、前記変形処理において、任意形状への変形を實質的に原形寸法を変化させることなく簡易に賦形させることができるし、更には引伸し或いは加圧等により原形寸法を変化させて変形一賦形を行うこともできる。

【0015】尚、特例として、熱可塑性樹脂(A)のガラス転移温度が−20℃〜70℃に存在する系では、熱可塑性重合体(B)のみがガラス転移温度を有する系に対して、両者のブレンドにより(B)のガラス転移温度より10〜20℃低い温度域であっても変形性を与えることができる。

【0016】又、本発明樹脂組成物及びそれを用いた成形体は、形状記憶性を有し、熱又は冷熱の適用により、適宜の原形に復帰する形状記憶性を発現させることもできる。尚、前記形状記憶性は、溶融温度近辺まで加熱し、任意形状に固定して冷却して初期形状となし、次いで溶融温度より低い変形可能温度まで加熱して別の形状を与えて冷却すると、その形状が固定され、再び加熱すると略初期形状まで自然に回復する形状記憶性を呈することは、勿論である。

【0017】本発明を構成する樹脂組成物及びそれを用いた成形体には、所望により熱変色性材料をブレンドすることができる。熱変色性材料としては、電子供与性呈色性有機化合物と電子受容性化合物と呈色反応を可逆的に生じさせる有機化合物媒体の三成分を含む熱変色性材料が好適に用いられる。具体的には、特公昭51-35414号公報、特公昭51-44706号公報、特公平1-17154号公報等に記載されている熱変色性材料、即ち、

(1) (イ) 電子供与性呈色性有機化合物と(ロ)フェノール性水酸基を有する化合物と(ハ)鎖式脂肪族1価アルコールの三成分を必須成分とした熱変色性材料。又は、

(2) (イ) 電子供与性呈色性有機化合物と(ロ)フェノール性水酸基を有する化合物と(ハ)脂肪族1価アルコールと脂肪族モノカルボン酸から得たエステルより選んだ化合物の三成分を必須成分とした熱変色性材料。または、

6

(3) (イ) 電子供与性呈色性有機化合物と(ロ)フェノール性水酸基を有する化合物と(ハ)高級脂肪族1価アルコールと脂肪族モノカルボン酸と鎖式脂肪族1価アルコールから得たエステルより選んだ化合物の三成分を必須成分とした熱変色性材料。又は、

(4) (イ) 電子供与性呈色性有機化合物と(ロ)フェノール性水酸基を有する化合物と(ハ)高級脂肪族1価アルコールと脂肪族モノカルボン酸と鎖式脂肪族1価アルコールから得たエステルより選んだ化合物の三成分を必須成分とした熱変色性材料。或いは、特開平7-186546号公報に記載されている、発色時には蛍光性を有する黄色、黄橙色、橙色、赤橙色、赤色等の高発色濃度且つ明るさに富む色を呈し、消色時には、色残りがなく無色を呈する、(イ)ピリジン系、キナゾリン系、及びビスキナゾリン系から選ばれる電子供与性呈色性有機化合物、(ロ)前記電子供与性呈色性有機化合物に対して電子受容性である化合物、(ハ)前記(イ)、(ロ)成分による電子授受反応を特定温度域において可逆的に生じさせる反応媒体である化合物の3成分を必須成分とする相溶体からなる熱変色性材料等が挙げられる。

【0018】又、本出願人が提案した特公平4-17154号公報等に記載されている、大きなヒステリシス特性を示して変色する感温変色性色彩記憶性熱変色性材料、即ち、温度変化による着色濃度の変化をプロットした曲線の形状が、温度変色温度域より低温側から温度を上昇させていく場合と逆に変色温度より高温側から下降させていく場合とで大きく異なる経路を辿って変色するタイプの変色材であり、低温側変色点と高温側変色点の間の常温域において、前記低温側変色点以下又は高温側変色点以上の温度で変色させた状態を記憶保持できる特徴を有する熱変色性材料も有効である。

【0019】又、本出願人が提案した特公平1-29398号公報に記載した如き、温度変化による色濃度-温度曲線に関し、3℃以下のヒステリシス幅をもつ、高感度の熱変色性材料が有効である。

【0020】前記した熱変色性材料は、そのままの適用でも有効であるが、微小カプセルに内包して使用するのが最も好ましい。それは、種々の使用条件において熱変色性材料は同一の組成に保たれ、同一の作用効果を奏することができるからである。前記微小カプセルに内包させることにより、化学的、物理的に安定な顔料を構成できること、粒子径0.1〜100μm、好ましくは2〜30μmの範囲が実用性を満たす。

【0021】尚、微小カプセル化は、従来より公知の界面重合法、in situ重合法、液中硬化被覆法、水溶液からの相分離法、有機溶媒からの相分離法、融解分散冷却法、液中懸濁被覆法、スプレードライイング法等があり、用途に応じて適宜選択される。更に微小カプセルの表面には、目的に応じて更に二次的な樹脂皮膜を設けて耐久性を付与させたり、表面特性を改質させて実用に

供することもできる。

【0022】又、前記熱変色性材料は、コーティング樹脂層を形成する固着剤を含む媒体中に分散されて、インキ、塗料などの色材として適用され、コーティング或いは吹き付け加工等により基体上に可逆熱変色層を形成できる。前記における熱変色性材料は、コーティング樹脂層中に0.5〜40重量%、好ましくは1〜30重量%含有させることができる。0.5重量%未満の配合量では鮮明な熱変色効果を視覚させ難いし、40重量%を超えると、過剰であり、消色状態にあっても残色が生じることもある。

【0023】前記可逆熱変色層は、従来より公知の方法、例えば、スクリーン印刷、オフセット印刷、グラビ印刷、コーター、タンポ印刷、転写等の印刷手段、刷毛塗り、スプレー塗装、静電塗装、電着塗装、洗し塗り、ローラー塗り、浸漬塗装等の手段により形成することができる。

【0024】前記した可逆熱変色層には、非熱変色性有色染料の適宜量を混在させて熱変色層の色変化を多様に構成することができる。又、可逆熱変色層の層中には、前記非熱変色性有色染料により、文字、図柄等の像を配し、これらの像を隠匿させる構成としてもよい。

【0025】尚、前記熱変色性材料の変色温度と、加熱或いは冷却により形態変化する温度を略同一に設定することにより、形態変化と色変化を同調させることができ、玩具乃至装飾要素として、より一層効果的である。

【0026】本発明の樹脂組成物及びそれを用いた成形体には、従来より汎用の光安定剤、例えば、紫外線吸収剤、酸化防止剤、老化防止剤、一重項酸素消光剤、スーパーオキシドアニオン消光剤、オゾン消色剤、可視光線吸収剤、赤外線吸収剤から選ばれる光安定剤を適宜配合したり、光安定剤を固着剤に含有させて光安定剤層を表面に設けることができる。又、従来より汎用の各種可塑剤、例えば、フタル酸系、脂肪族二塩基酸エステル系、リン酸エステル系、エポキシ系、フェノール系、トリメリット酸系等を1〜30重量%の範囲で適用して、変形可能温度を低下せたり、柔軟性を付与することができる。更に、加工性、物性等を改善するために、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化チタン、タルク、その他着色顔料等を添加できる。

【0027】本発明樹脂組成物は、ペレット状に成形して各種の成形、例えば、射出成形、押出成形、ブロー成形、溶融紡糸、圧縮成形等、従来汎用の成形手段が適用できる。

【0028】

【発明の実施の形態】本発明熱可塑性樹脂組成物及びそれを用いた温度依存性変形-脱形形成体を実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこの実施例によって何ら限定されるものではない。尚、実施例中の配

合は重量部で示す。

#### 【0029】実施例1

熱可塑性樹脂 (A) としてエチレン-酢酸ビニル共重合樹脂 (商品名: エパフレックス P1407、三井デュポンポリケミカル (株) 製) 400部、熱可塑性重合体 (B) としてポリエステル樹脂 (商品名: ケミット R-251、東レ (株) 製、ガラス転移点 25℃) 200部、赤色顔料 1部を混合し、170℃でエクストルーダーにて溶融混合し、熱可塑性樹脂組成物を得た。

【0030】前記組成物を射出成形機にて、シリンダー 10 温度 180℃の条件で長さ 15cm のタコの足の形状に成形して温度依存性変形-賦形性成形体を得た。

【0031】前記成形体をタコの形態の成形物の足として組み込んでタコ玩具を得た。

【0032】前記タコ玩具を 35℃以上の湯浴中に浸し、足の部分を所望の形状に変形したのち、その形状のまま 10℃の水で冷却することにより、変形した形状が固定された。

【0033】尚、この形状変化は概略、ポリエステル樹脂のガラス転移点 25℃以上を中心に、ガラス転移点以上で変形、ガラス転移点以下で形状の固定が繰り返し可能で、固定された形状は、15℃以下の温度では、外力を加えない限り保持される。

#### 【0034】実施例2

熱可塑性樹脂 (A) として共重合ポリアミド樹脂 (商品名: ダイアミド N1901、ダイセルヒュルス (株) 製、融点 155℃) 400部、熱可塑性重合体 (B) としてポリエステル樹脂 (商品名: ポリエスター P-217、日本合成 (株) 製、ガラス転移点 40℃) 200部を混合し、180℃でエクストルーダーにて溶融混合 30 し、熱可塑性樹脂組成物を得た。

【0035】前記組成物を押出成形機にて、シリンダー 温度 180℃の条件で直径 2mm の棒状に成形して温度依存性変形-賦形性成形体を得た。

【0036】前記成形体を 42℃の湯浴に浸漬すると軟質化し、その湯浴中で直径 2cm の筒に容易に巻き付けられることが可能であった。ついで、そのままの状態 20℃の水で冷却した後、筒を抜いても、巻き付けたスプリング形状が固定され、外力を加えない限りその形状を保持した。

【0037】再び、42℃以上の湯浴に浸せば、変形可能となり、直線状態に伸ばしたのち、20℃の水で冷却すると、室温状態では直線状態を保持した。

【0038】前記形状変化は、即ち約 42℃以上で変形、約 30℃以下での固定が繰り返し可能で、所望の形状をとることができた。尚、この変形、固定温度は概略、使用したポリエステル樹脂のガラス転移温度を境に変化するものであった。

#### 【0039】実施例3

熱可塑性樹脂 (A) としてポリヘキサメチレンテレフタ 50

レート (融点 150℃) 250部、熱可塑性重合体 (B) として酢酸ビニル樹脂 (商品名: デンカサクノール SN-10、電気化学工業 (株) 製、ガラス転移点 29℃) 100部を混合し、170℃でエクストルーダーにて溶融混合し、熱可塑性樹脂組成物を得た。

【0040】前記組成物を 180℃で押出成形機にて厚さ 0.5mm のシート状温度依存性変形-賦形性成形体を得た。

【0041】得られた成形体を 3cm 幅のリボン形状に断裁し、35℃の湯浴中で長軸方向に 3cm 毎に波型に折りたたみ、そのままの形状で 20℃の水で冷却すると、成形体は蛇腹状の形状に固定され、この形状は室温 25℃以下の温度状態においては、外力を加えない限り保持した。

【0042】尚、変形、形状の固定は、概略 35℃以上で変形、概略 25℃以下で繰り返し可能であった。

#### 【0043】実施例4

熱可塑性樹脂 (A) として、共重合ポリアミド樹脂 (商品名: ダイアミド N1901、ダイセルヒュルス (株) 製、融点 155℃) 300部、熱可塑性重合体 (B) としてポリエステル樹脂 (商品名: エリテル UB-3250、ユニチカ (株) 製、ガラス転移点 40℃) 150部を混合し、190℃でエクストルーダーにて溶融混合し、熱可塑性樹脂組成物を得た。

【0044】前記組成物を汎用の溶融紡糸装置を使用し、2.4孔の吐出孔を有するダイスから、190℃で紡出し、延伸処理することにより、温度依存性変形-賦形性成形体として直径約 80μm (単糸) の延伸糸を得た。前記延伸糸を円筒に巻きつけ、45℃のオープンで 3分間加温し、ついで 25℃の室温下で放置した後、円筒を取り外すと円筒と同一径に変形した延伸糸を得ることができた。

【0045】前記変形した延伸糸を真っ直ぐに伸ばして固定し、45℃のオープン中に 3分間加温した後、取り出し室温に放置したところ、真っ直ぐに固定されていた。

【0046】尚、変形、形状の固定は、概略 45℃以上で変形、概略 25℃以下で繰り返し可能であった。

#### 【0047】実施例5

熱可塑性樹脂 (A) としてイソフタル 35% 変性ポリブチレンテレフタレート (融点 168℃) 300部、熱可塑性重合体 (B) としてアクリル樹脂 (商品名: ダイナール BR-117、三菱レーヨン (株) 製、ガラス転移温度 35℃) 150部を混合し、180℃のエクストルーダーにて溶融混合し、熱可塑性樹脂組成物を得た。

【0048】前記組成物を押出成形機にて、シリンダー 温度 190℃の条件で直径 2cm の棒状に成形して温度依存性変形-賦形性成形体を得た。

【0049】前記成形体を 38℃の湯浴に浸漬すると軟

質化し、その湯浴中で直径 2mm の筒に容易に巻き付けることが可能であった。ついで、そのままの状態で 20℃ の水で冷却した後、筒を抜いても、巻き付けたスプリング形状が固定され、外力を加えない限り、そのままスプリング形状を保持した。

【0050】再び、38℃ 以上の湯浴に浸せば、変形可能となり、直線状態に伸ばしたのち、20℃ の水で冷却すると、室温で直線形状を保持した。

【0051】又、約 35℃ 以上での変形、約 20℃ 以下での形状の固定は繰り返し可能で、所望の形状をとることができた。

【0052】尚、前記変形、固定は概略、使用したアクリル樹脂のガラス転移温度を境に発現できた。

#### 【0053】実施例 6

可逆性熱変色性マイクロカプセル顔料の調製

1、2-ベンツ-6-ジエチルアミノフルオラン 2部、1、1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-n-オクタ-6部、カプリン酸ステアリル 50部からなる可逆性熱変色性材料をエポキシ樹脂/アミンの界面重合法によってマイクロカプセル化して平均粒子径 10~20μm の可逆性熱変色性マイクロカプセル顔料を得た。得られた顔料は約 34℃ 以上で無色、約 28℃ 以下で桃色に可逆的に変化した。

【0054】前記マイクロカプセル顔料を乾燥、脱水したのち 10 部と、実施例 4 で得られた熱可塑性樹脂組成物 30 部を混合し、190℃ でエクストルーダーにて熔融混合し、感温変色性熱可塑性樹脂組成物を得た。前記組成物は概略 34℃ 以上で無色、28℃ 以下で桃色に可逆的に変化した。

【0055】続いて、前記組成物を押出成形機にて、シリンダー温度 190℃ の条件で直径 2mm の棒状に成形して、桃色の温度依存性変形-賦形状態を得た。

【0056】前記桃色の成形体を 45℃ の湯浴に浸漬すると軟質化するとともに無色となり、その湯浴中で直径 2cm の筒に容易に巻き付けることが可能であった。次いで、そのままの状態で 20℃ の水で冷却することにより桃色に発色し、巻き付けた成形体は、筒を抜いても、巻き付けたスプリング形状が固定され、外力を加えない限りそのままの形状を保持した。

【0057】再び、45℃ 以上の湯浴に浸せば、変形可能になると共に無色に発色し、直線状態に伸ばした後、20℃ の水で冷却すると桃色に発色すると同時に、室温状態では直線状態を保持した。又、約 45℃ 以上での変形、約 30℃ 以下の形状の固定は繰り返し可能で、所望の形状をとることができた。

【0058】尚、前記変形、固定は概略、使用したポリエステル樹脂のガラス転移温度を境に発現できた。

【0059】又、前記成形体は可逆性熱変色性マイクロカプセル顔料を練合したことにより、形状の変化とともに色変化が観察できるばかりでなく、変形温度及び形状

固定温度のインジケータとしての役割も果たすことが可能であった。以下の実施例においても、前記熱変色性マイクロカプセル顔料をブレンドすることにより形態変化と共に色変化を観察させることができる。

#### 【0060】実施例 7

熱可塑性樹脂 (A) としてポリアミド系熱可塑性エラストマー〔商品名：ダイアミド E62、ダイセル・ヒュルズ (株) 製〕400部、熱可塑性重合体 (B) としてポリエステル樹脂〔商品名：エリール UE-3215、ユニチカ (株) 製、ガラス転移点 45℃〕300部を混合し、190℃ でエクストルーダーにて熔融混合し、熱可塑性樹脂組成物を得た。

【0061】前記組成物を汎用の溶融紡糸装置を使用して、24孔の吐出孔を有するダイスから、190℃ で紡出し、延伸処理することにより、温度依存性変形-賦形性成形体として直径約 80μm (単糸) の延伸糸を得た。前記延伸糸を円筒に巻きつけ、45℃ のオープン中で 3 分間加熱し、ついで 25℃ の室温下で放置した後、円筒を取り外すと円筒と同一径に変形した延伸糸を得ることができた。

【0062】前記変形した延伸糸を真っ直ぐに伸ばして固定し、45℃ のオープン中に 3 分間加熱した後、取り出し室温に放置したところ、真っ直ぐに固定されていた。

【0063】尚、変形、形状の固定は、概略 50℃ 以上で変形、概略 30℃ 以下で繰り返し可能であった。

#### 【0064】実施例 8

熱可塑性樹脂 (A) としてポリエステルエラストマー〔商品名：ペルブレン P-40H、東洋紡 (株) 製〕400部、熱可塑性重合体 (B) としてポリエステル樹脂〔商品名：ポリエスター T P-249、日本合成 (株) 製、ガラス転移点 36℃〕200部を混合し、200℃ でエクストルーダーにて熔融混合し、熱可塑性樹脂組成物を得、次いで、人形の足の形に成形加工を施した。

【0065】前記成形体は人形の足として組み込んで人形玩具を得た。前記人形玩具を 40℃ の湯浴中に浸し、足の部分を所望の形状に変形した後、その形状のまま 20℃ の水で冷却することにより、変形した形状が固定された。尚、変形、形状の固定は概略 40℃ 以上で変形、概略 25℃ 以下で固定することが繰り返し可能であった。

#### 【0066】実施例 9

熱可塑性樹脂 (A) としてポリウレタンエラストマー〔商品名：デスモバン 385、バイエル (株) 製〕400部、熱可塑性重合体 (B) としてポリエステル樹脂〔商品名：エリール UE-3500、ユニチカ (株) 製、ガラス転移点 35℃〕200部を混合し、200℃ でエクストルーダーにて熔融混合し、熱可塑性樹脂組成物を得た。

【0067】前記組成物を押出成形機にて、シリンダー

温度 200℃ の条件で直径 2 mm の棒状に成形して温度依存性変形—賦形性成形体を得た。

【0068】前記成形体を 38℃ の湯浴に浸漬すると軟質化し、その湯浴中で直径 2 cm の筒に容易に巻き付けることが可能であった。ついで、そのままの状態で 20℃ の水で冷却した後、筒を抜いても、巻き付けたスプリング形状が固定され、外力を加えない限り、そのままスプリング形状を保持した。

【0069】再び、38℃ 以上の湯浴に浸せば、変形可能となり、直線状態に伸ばしたのち、20℃ の水で冷却すると、室温で直線形状を保持した。

【0070】又、約 35℃ 以上での変形、約 20℃ 以下での形状の固定は繰り返し可能で、所望の形状をとることができた。

【0071】尚、前記変形、固定は概略、使用したポリエステル樹脂のガラス転移温度を境に発現できた。

【0072】

【発明の効果】本発明熱可塑性樹脂組成物及びそれを用\*

\*いた成形体は、生活温度範囲の温度、或いはその近傍の温度域、或いは日常的な熱又は冷熱手段による雰囲気温度下において、僅かの外部応力を治具乃至手指等で加えることにより、任意形状に変形させることができ、水冷、自然放置その他の冷却手段により、前記変形した形状に固定される。前記固定された形状は、ガラス転移温度以上の加熱により解除され、別の形状に自在に変形—賦形させることができる。又、前記成形体は、可撓性と持久性に富み、シート、フィラメント、任意形状の造形物を従来汎用の成形手段により提供でき、繰り返しの変形—賦形効果を満足させる。前記した如く、比較的低温度域で変形が行われ、温度降下により前記変形が固定され、繰り返しの任意形状の変形—賦形が可能であるので、玩具、文具、教材、装飾、その他変形自在性が要求される多様な分野に適用性を有する熱可塑性樹脂組成物及びそれを用いた温度依存性変形—賦形性成形体を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>4</sup>

C08L 67/00  
101/00

識別記号

LNZ  
LSY

庁内整理番号

FI

C08L 67/00  
101/00

技術表示箇所

LNZ  
LSY